

塑料性能测试中一些问题的探讨

周彦豪 陈福林 童速玲 胡丽萍 高琼芝 蒲 侠

(广东工业大学材料与能源学院,广州 510643)

摘要 以熔体流动速率为例,阐述塑料性能测试条件应尽量接近生产和使用条件。对一些易被曲解和误用的性能进行了讨论。还简要地探讨了CAD和CAE所需的性能数据、性能测试的价格,并对ISO与ASTM测试方法进行了比较。

关键词 性能测试 条件 曲解 CAD CAE ISO ASTM

随着塑料生产、开发和使用的不断发展,性能的评价显得越来越重要,测试技术和各类性能试验方法标准也相继产生。塑料性能的测试是为了正确掌握它们的各种性能,这对控制产品的质量、指导成型与加工、研究材料结构与性能的关系、了解使用范围等都有重要意义。然而,在产品研发和生产、使用过程中,有关性能测试的一些问题并未引起足够的重视,例如测试条件如何尽量接近生产、使用条件,如何正确理解和掌握一些性能而不曲解和误用等,特别在我国加入WTO之后对有些标准、数据的引用及测试费用等问题尤其值得注意。

1 测试条件应尽量接近生产、使用条件

现以熔体流动速率(MFR)为例来加以说明。MFR以前称为熔体流动指数(MFI)和熔融指数(MI),它是用类似于毛细管流变仪的“熔体流动速率仪”来测定的,MFR是指热塑性塑料在一定温度(通常在190℃或190℃以上)和负荷(通常为2.160×9.8 N)下,熔体每10 min通过规定的标准口模(一般为长8 mm、直径2.095 mm)的质量,单位为g/10 min。MFR越大,流动性越好。MFR并非聚合物的基本性质,它只表征热塑性聚合物熔体流动的性能,它是由实验定义的,是与聚合物熔体粘度,分子量及其分布,支化、交联程度有关的参数^[1,2]。

尽管“熔体流动速率仪”和测试方法最初主要是针对聚乙烯的(用190℃,负荷2.160×9.8 N),但随着塑料工业的发展,标准试验条件已随物料流动性的不同而有所改变,我国标准和ISO均有所规定,例如:聚碳酸酯用300℃,负荷1.20×9.8 N;ABS树脂用200℃,负荷5.00×9.8 N或10.00×9.8 N;聚丙烯用230℃,负荷2.16×9.8 N或5.00×9.8 N等^[2,3]。

不同成型方法或同一成型方法生产不同产品对材料的MFR要求有所不同,例如挤出成型中,管材要求MFR为0.1 g/10 min,片材要求MFR为0.1~0.5 g/10 min,电线电缆要求MFR为0.1~1.0 g/10 min;注射成型中,厚壁制件要求MFR为1~2 g/10 min,薄壁制件要求MFR为3~6 g/10 min;涂布制品中,涂敷纸要求MFR为9~15 g/10 min;真空成型要求MFR为0.2~0.5 g/10 min。

由于测定MFR时的剪切速率很低(1~100 s⁻¹,一般为

1~50 s⁻¹),此时熔体流动行为非常接近牛顿性,故可用MFR推算熔体的剪切粘度,MFR值越大,剪切粘度越小。

MFR除可表征流动性之外,还可表征聚烯烃的热加工稳定性,检测聚乙烯在大气暴露过程中若干主要结构的变化;也可用零切粘度 η_0 和MFR所对应的表观粘度之比值来表征聚合物(聚丙烯)的分子量分布的宽度;亦有人提出用负荷10.00×9.8 N测得的MFR与2.16×9.8 N测得的MFR之比值来粗略表征分子量分布。

特别值得注意的是,“既要相信MFR,又不要迷信MFR”。由于测定MFR时的剪切速率很低,而塑料等聚合物加工过程的剪切速率往往大得多^[1],如:平板模压的剪切速率为1~10 s⁻¹;开炼、密炼及压延的剪切速率为10~100 s⁻¹;挤出的剪切速率为1×10²~1×10³ s⁻¹;注射的剪切速率为1×10³~1×10⁴ s⁻¹。

测试条件与加工的实际条件距离太远,有时不能正确反映加工性能。再者,塑料等高分子材料一般都是非牛顿流体,往往表现出相当强的非牛顿性,其重要表现之一就是“切力变稀”,即随着剪切速率增大(相当于加工机械的速度升高),物料粘度下降。

有人曾尝试用两种MFR均为1.5 g/10 min的薄膜级低密度聚乙烯C和D进行试验,结果发现D比C加工流动性好且平稳,易于挤出薄膜,这是因为D的分子量分布较宽, $M_w/M_n=10.3$,而C仅为3.15,D的非牛顿性较强,随剪切速率升高,粘度下降快而且易于平稳;还有人用两种相同MFR的聚丙烯开发吹塑容器,结果发现尽管MFR相同,但加工流变性有很大区别,分子量分布宽的吹塑容器不易破。因此,不能武断地把MFR简单地作为“加工性”的标志,建议在加工温度范围内测定粘度-剪切速率关系曲线,这样判断“加工性”可能更好一些。

从上述的例子不难看出,试验测试条件应尽量接近生产、使用条件,否则会得出不准确甚至错误的结论。其实不仅上述流变性能测试如此,其它性能如力学性能、粘弹性能、疲劳性能、热性能、低温性能、电性能等性能的测试都应该如此。

2 正确理解和掌握性能而不要曲解和误用性能

2.1 拉伸强度

拉伸强度是试样拉伸至断裂过程的最大拉伸应力:

$$\sigma = \frac{P}{A_0} = \frac{P}{b \cdot d} \quad (1)$$

式中: σ ——拉伸强度;

P ——试样所受的负荷(作用力);

A_0 ——试样起始横截面积;

b ——试样工作部分的宽度;

d ——试样工作部分的厚度。

拉伸强度是塑料等材料一个很重要的性能。但通常所测的拉伸强度其实是工程应力。由于拉伸时形变,试样截面积极小,而很多高分子材料特别是热塑性塑料在拉伸过程中出现屈服,也会由于形变增大而使试样横截面积缩小,若仍以试样起始横截面积 A_0 来计算应力(拉伸强度),则显然是不合理的,应该用瞬时横截面积来计算,即

$$\sigma_{\text{真}} = \frac{P}{A} \quad (2)$$

式中: $\sigma_{\text{真}}$ ——真应力(真正拉伸强度或真正断裂强度);

P ——试样所受的负荷[它是时间 t 的函数, $P(t)$];

A ——试样瞬时横截面积[它也是时间 t 的函数, $A(t)$]。

由于 $A < A_0$, 所以真应力 $\sigma_{\text{真}}$ 大于工程应力(即上述的拉伸强度 σ)。假设形变时体积不变(由材料力学得知,泊松比为 0.5 时有此性质,很多液体的泊松比为 0.5,橡胶的泊松比为 0.49,低密度聚乙烯为 0.49,尼龙为 0.44)^[4], 则 $A_0 = A \cdot \lambda$, λ 为伸长比,即 t 时刻的试样长度 L_t 与起始试样长度 L_0 之比, $\lambda = L_t/L_0$ 。由此可知:

$$\sigma_{\text{真}} = \frac{P(t)}{A(t)} = \frac{P(t)}{A_0/\lambda} = \sigma \cdot \lambda \quad (3)$$

也就是说在形变时材料体积不变的条件下, $\sigma_{\text{真}}$ 是拉伸强度(工程应力) σ 的 λ 倍,这就很容易用一般拉力机测得真应力。真应力-应变曲线对研究高分子材料屈服行为很有用。若高分子材料在屈服点(在工程应力-应变曲线上出现极大值处)后有一个应力下降的过程,称为应力软化,其形变增加,应力稍有下降,那么这种塑料就具有“强而韧”的性质。这对塑料增韧研究很有意义,特别是对“硬而脆”和“硬而强”的塑料,应设法使其应力-应变曲线所包围的面积变大,形变量增大,“断裂能”增大,一般来说,塑料的韧性就会大大提高。

2.2 冲击强度

冲击性能试验是在冲击负荷下测定材料的冲击强度。冲击强度用来评价材料抵抗冲击的能力或判断材料的脆性或韧性程度。因此,冲击强度也称为冲击韧性。塑性材料的冲击韧性在工程应用上是一项重要的性能指标,它反映不同材料抵抗高速冲击而致破坏的能力^[5]。

冲击试验方法很多,例如依据试验温度可分为常温冲击、低温冲击和高温冲击三种;依据试样的受力状态可分为

弯曲冲击(包括简支梁冲击和悬臂梁冲击)、拉伸冲击、扭转冲击和剪切冲击;依据采用的能量和冲击次数,可分为大能量一次冲击(简称一次冲击试验或落锤冲击试验)和小能量的多次冲击试验(简称多次冲击试验)。我国塑料工业常用的是简支梁冲击试验^[5],而美国常用悬臂梁冲击试验。无论是简支梁冲击还是悬臂梁冲击,试样都分为无缺口试样和缺口试样。理解它们的所谓物理意义是必要的。“无缺口冲击强度”反映裂纹引发前瞬间试样延性变形吸收的能量及裂纹进一步扩展所吸收的能量;“缺口冲击强度”反映的是材料瞬间抵抗裂纹扩展的能力。

关于塑料冲击强度,有几个值得注意的问题^[3,5]:

(1) “缺口冲击强度”通常被人们作为材料韧性的区分标准,诚然,“缺口冲击强度”在描述材料的缺口敏感性方面是一种有用的性能,但是,在没有缺口或应力状态不是三维时,它就不能很好地反映材料的韧性了。

(2) 对冲击性能试验的影响因素很多,特别是对塑料这样的高分子材料,其耐冲击性常常受到温度、湿度、冲击速度、试样几何形状及应力方式等因素的影响,因此,冲击性能用于工程设计只能作为参考指标,因为冲击性能试验只是该材料在试验方法规定条件下的冲击韧性,没有绝对的物理意义。

(3) 由于冲击试验方法很多,不同材料或不同用途可选择不同的冲击试验方法,并得到不同的冲击试验结果。这些结果并不能进行比较。因此,冲击性能试验得不到表征该材料特征的固定参数。

2.3 负荷下的热变形温度

“负荷下的热变形温度”或“负荷下的热弯曲温度”又称“负荷热变形温度”,简称“热变形温度”。塑料和硬质橡胶都用同一国际标准^[6]。一般认为,热变形温度是衡量塑料和硬质橡胶耐热性的主要指标之一,现在世界各国的大部分塑料产品的标准中,都有负荷热变形温度这一指标作为产品质量控制内容。有的甚至错误地把它作为塑料最高使用温度或连续使用温度的指标^[3]。应该注意,最高使用温度应根据制品的受力情况及使用要求等因素来确定^[7]。建议从动态力学分析(DMA)测得的模量-温度曲线来确定^[3]。

2.4 弯曲弹性模量^[3]

弯曲弹性模量常常被人们用作塑料刚性的标志,并被设计者用于板块和梁的分析,以计算梁的挠度和确定制件合适的厚度。然而,弯曲时通过整个梁或板厚度的表观应力梯度的发展情况并不能满足工程分析所用的大多数材料模型规定的“通过整个横截面应力均一性”的假设,所以说弯曲弹性模量对设计者而言,其关系是有限的。H. Breuer^[8]认为,拉伸弹性模量更适于这些计算。

2.5 硬度

硬度常被人们作为塑料的“抗刮性和耐磨性”的标准^[3]。其实硬度本身不是一个单纯的确定的物理量,而是由材料的弹性、塑性、韧性等一系列力学性能组成的综合性指

标。硬度值的大小不仅取决于该材料的本身,也取决于测量条件和测量方法。所以说,硬度试验可测量材料的适用性,间接地了解包括耐磨性在内的其它力学性能^[9]。

2.6 模塑收缩率^[3]

很多模具制作者认为模塑收缩率是单一数值,忽略了它对制品厚度、取向方向和加工条件特别是模腔压力的依赖性。应将模塑收缩率视为制品厚度、模腔压力和注射速率的函数来对待。

3 其它一些值得注意的问题

3.1 计算机辅助设计 (CAD) 和计算机辅助工程 (CAE) 所需的性能数据

当用塑料制造有负荷作用的形状复杂的制件时,采用有限元分析 (FEA) 技术已成为设计工程师进行工程分析以预测使用性能的有力工具。应该特别指出,塑料制品在其整个使用周期内,如工作条件中的温度、负荷和环境变化范围较大的话,把一般供应商提供的“性能数据表”上的在 23℃ 和相对湿度为 50% 条件下测得的瞬时材料性能数据用于设计,则会出现严重的错误。为了有效地用 CAD 和 CAE 进行塑料制品设计,需要很多更全面、更系统的数据,主要有:①反映工作条件的各种温度和应变速率的等温应力-应变曲线;②动态模量的温度依赖性数据;③室温和高温及若干个应力水平下的等时蠕变曲线;④室温和低于室温的冲击强度数据;⑤如制件在其整个使用过程中均暴露于环境中,则需要环境暴露对塑料性能行为影响的数据;⑥各向异性对材料使用性能影响的数据;⑦熔体粘度与剪切速率关系的数据。

近年来,由于 CAD 和 CAE 的需要,人们花费了大量的人力、物力进行了大量的性能测试与计算工作,编撰了一些较符合要求的有关塑料制品设计用的专门材料性能数据汇编^[10]。如 1998 年出版的 ISO 塑料设计数据指南,内容更加新颖和全面^[11]。

工程分析主要有以下三种类型:①结构分析(如梁或板、管、轴、轴承等);②加工制造性能的评估(如注射成型模拟、挤出成型模拟、吹塑成型模拟等);③零部件的组合设计。关于上述工程分析各自所需的材料性能、影响因素及其与设计参数的关系,可参阅文献[3]。

3.2 性能测试的价格

我国加入 WTO 后,作为塑料科技工作者、经营管理者,了解国外的行情还是很有必要的。国外的性能测试价格高得惊人。

由 R. Shastri 等^[12]对 12 个独立实验室——美国 8 个测试研究所、欧洲 3 个组织和拉丁美洲 1 个组织所作的全面调查数据可以看出,性能测试价格比我们国内高得多。对于单一批材料而言,仅测出单点数据需 2600 美元以上(见表 1);若需测出多点数据组(软件包)则需要近 9 000 美元(见表 2)。

如再加上注射成型模拟数据包和试样模制费,这样每一种材料性能数据的价格高达 20000 美元。若每种材料测试

表 1 12 个独立实验室单点数据价格的全面调查结果

性能	价格范围/美元	平均价格/美元
一般性能	75 ~425	180
流变性能	50 ~145	75
力学性能	480 ~1685	1 015
热性能	355 ~1 185	750
电性能	300 ~820	585
合计	1 260 ~4 260	2 605

表 2 12 个独立实验室多点数据组(软件包)价格的全面调查结果

性能	价格范围/美元	平均价格/美元
力学性能与时间、速度的关系	5 415 ~11 212.5	8 357.5
热学性能	90 ~255	170
粘度-剪切速率关系数据	255 ~855	400
合计	5 760 ~12 322.5	8 927.5

5 批产品(对某些性能要得到自动认证数据包,则需要测试 30 批产品),这样测试总价格超过 75 000 美元。

面对如此昂贵的测试费用问题,人们正在寻找一些解决该问题的实用方法^[3]。

3.3 ISO 10350-1 方法与 ASTM 方法的比较

为了更好地了解 ISO(国际标准化组织)和 ASTM(美国材料试验学会)试验方法的相似性和区别,现对如下三个获取数据的关键方面进行比较。

3.3.1 试样的选择

ISO 和 ASTM 方法最重要的区别是测定力学性能所用的试样不同。按 ISO 10351-1 的要求,ISO 3167 的多用途试样的尺寸为 165 mm ×10 mm ×4 mm,要用“端浇口对称”模具来制备,以便试样的取向均一,从而获得较好的重现性。用这种方法可使最终的测试结果变化较小,特别是减小与试样制备有关的变化影响,这样可保证得到的是更为可靠的、可重复的和可比较的数据。而按 ASTM 方法测试塑料所选择的试样,通常是 ASTM D 638 规定的 I 型试样,其尺寸为 165 mm ×12.7 mm ×3.2 mm。虽然这两种试样工作部分的横截面积几乎一样,分别是 10 ×4 = 40 mm² 和 12.7 ×3.2 = 40.6 mm²,二者相差仅 1.5%,但两种试样的厚度相差却较大,分别为 4 mm 和 3.2 mm,相差达 20%。详细比较请参见文献[3]。

3.3.2 试样的制备

虽然试样的制备常被忽视,但它却是塑料性能测试中关键步骤之一。ISO 与 ASTM 推荐的熔融温度稍有区别,ISO 和 ASTM 推荐的模温也常常稍有区别,特别对聚丙烯、共聚聚甲醛和 ABS 更是如此。详见文献[3]。

3.3.3 试验方法、条件

文献[3]的第 11 章“塑料测试”中,通过列表形式详细地对 ISO 和 ASTM 测试方法进行了比较。二者最主要的区别在于:一是 ISO 用简支梁冲击强度试验代替 ASTM 中的悬臂梁冲击强度试验;二是除了测熔体质量流动速率(MFR)之外,在 ISO 中还加上了测熔体体积流动速率(MVR)。在美国很少报道塑料的简支梁冲击强度,故在美国只有很少的

生产商、塑料成型工作者熟悉它。

值得指出的是, 对许多性能而言, ISO 与 IEC[国际电工技术委员会(标准)] 的测试方法原则上是相似的, 而对于特定试验方法, 它们的差别也相当微小。

ISO 与 ASTM 两种方法所测数据的差别, 取决于材料的类型, 特别是与厚度有关的易由试样尺寸和制备条件变化而引起变化的性能, 例如冲击强度、热变形温度和弯曲性能, 两种方法所测的结果差别会更大些。这样, 用 ISO 测试法得到的性能值不能通过简单的单位换算而相当于用 ASTM 测试法所得的性能值。

4 结语

上述塑料性能测试中遇到的问题, 希望引起塑料科技工作者、企业管理者的注意, 尤其是在我国加入 WTO 后, 更应设法保护自身合理的权益, 避免不必要的“官司”。要正确理解和掌握性能, 而不要曲解和误用某些性能, 以免造成不必要的损失。笔者推介的 CAD 和 CAE 需要的专门的塑料产品设计数据汇编, 值得参考, 可能有利于与国际接轨。

参考文献

- 1 周彦豪. 聚合物加工流变学基础. 西安: 西安交通大学出版社, 1988. 17, 87

- 2 周维祥. 塑料测试技术. 北京: 化学工业出版社, 1997. 212
- 3 Harper C. Handbook of Modern Plastics. New York: McGraw-Hill Publ, 2000. Chap 11, Plastics Testing.
- 4 D N 范克雷维伦. 聚合物的性质. 许元译, 等译. 北京: 科学出版社, 1981. 200
- 5 周维祥. 塑料测试技术. 北京: 化学工业出版社, 1997. 62
- 6 ISO 75 - 1987. 塑料和硬质橡胶, 载荷下的弯曲温度的测定. ISO 75 - 2 - 1993. Plastics—Determination of Temperature of Deflection under Load, Part 2: Plastics and Ebonite.
- 7 周维祥. 塑料测试技术. 北京: 化学工业出版社, 1997. 174
- 8 Breuer H. Relevance of flexural modulus to design engineer. SAE Tech Paper 1999-01-0276, Society of Petroleum Engineers International Congress and Exposition, Detroit, Michigan, USA. 1999.
- 9 周维祥. 塑料测试技术. 北京: 化学工业出版社, 1997. 107
- 10 ASTM D 5592 - 94 Standard Guide for Material Properties Needed in Engineering Design Using Plastics. 1994.
- 11 ISO /CD 17282 - 1998, Plastics—The Acquisition and Presentation of Design Data for Plastics.
- 12 Shastri R, Baur E. Cost of material data measurement. SAE Tech Paper 1999-01-0278, Society of Automotive Engineers International Congress and Exposition, Detroit, Michigan, USA. 1999.

DISCUSSION ON SOME PROBLEMS IN THE TEST OF PLASTICS PROPERTIES

Zhou Yanhao, Chen Fulin, Tong Suling, Hu Liping, Gao Qiongzhi, Pu Xia

(Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China)

ABSTRACT It is pointed out that the testing conditions of plastics properties should near the production and application conditions as far as possible by taking melt flow rate(MFR) for an example. Some misunderstood and misused properties have been discussed. The data needed for CAD and CAE, cost of data generation, and the comparison between ISO/IEC and ASTM methods are briefly discussed.

KEYWORDS performance test, condition, misunderstanding, CAD, CAE, ISO, ASTM

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业, 技术力量雄厚; 是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库, 常年提供现货服务!

1. 阻燃剂: 十溴联苯醚(DE-83R)、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴苯酞、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙, 热稳定性好, 不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金, 且热稳定性好)、磷酸酯系列阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌)。

2. 抗氧化剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂(进口): 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址: 北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编: 100085

电话: (010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真: (010) 82895068

http://www.polyadd.com

E-mail: ustczh@sina.com sales@polyadd.com